

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

**Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.**

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-222503

(43)Date of publication of application : 26.08.1997

(51)Int.Cl.

G02B 1/11
G02F 1/1335

(21)Application number : 08-030620

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.02.1996

(72)Inventor : YAMADA TSUKASA
NAKAMURA KAZUHIRO

(54) PRODUCTION OF ANTIREFLECTION FILM AND DISPLAY DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily form a layer having low refractive index and enough adhesion property between layers and to provide an excellent antireflection film which prevents reflection of external light in a display device and the like.

SOLUTION: This antireflection film is obtd. by forming a low refractive index layer on a base body or by successively forming an intermediate layer and a low refractive index layer on a base body. In this case, the low refractive index layer contains at least one kind of fluorine-contg. polymer particles having $\leq 200\text{nm}$ average particle size. This layer contains has microvoids among the fine particles formed by two or more particles stacked. Before forming the low refractive index layer, the base body or the intermediate layer to be in contact with the layer is subjected to at least one kind of surface treatment selected from among corona discharge treatment, flame treatment, UV treatment and glow discharge treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

PTO 2003-2521
S.T.I.C. Translations Branch

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-222503

(43) 公開日 平成9年(1997)8月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B	1/11		G 0 2 B 1/10	A
G 0 2 F	1/1335		G 0 2 F 1/1335	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平8-30620	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	平成8年(1996)2月19日	(72) 発明者	山田 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(72) 発明者	中村 和浩 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜の製造方法および表示装置

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率かつ十分な層間付着性を有する層を容易に形成し、表示装置等において、外光による反射光を防止する優れた反射防止層を提供する。

【解決手段】 支持体上に低屈折率層を設けるか、支持体の上に中間層、低屈折率層を順に設けた反射防止膜であって、低屈折率層は平均粒径が200nm以下の含フッ素重合体微粒子を少なくとも1種含む層であり、この層が少なくとも2個以上の該微粒子が積み重なることで微粒子間にマイクロポイドを含有したものであって、該低屈折率層の形成前にそれが接する支持体または中間層をコロナ放電処理、火炎処理、UV処理、グロー放電処理のうちから選ばれた少なくとも1種の表面処理を施す事を特徴とする反射防止膜の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に低屈折率層を設けるか、支持体の上に中間層、低屈折率層を順に設けた反射防止膜であって、低屈折率層は平均粒径が200nm以下の含フッ素重合体微粒子を少なくとも1種含む層であり、この層が少なくとも2個以上の該微粒子が積み重なることで微粒子間にマイクロボイドを含有したものであって、該低屈折率層の形成前にそれが接する支持体または中間層をコロナ放電処理、火炎処理、UV処理、グロー放電処理のうちから選ばれた少なくとも1種の表面処理を施す事を特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項2】 該表面処理を施してから10ヶ月以内に低屈折率層を形成することを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項3】 中間層が該低屈折率層よりも高い屈折率を有するものであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項4】 表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項5】 請求項1の反射防止膜を配置した表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、量産性、対汚染性に優れた、表示装置、特にLCD（液晶表示装置）等のディスプレイにおける外光の反射防止膜の層間の付着性、および耐久性改良に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、可視光のような波長域を有する光に対する反射防止膜としては、金属酸化物等の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。単層膜では単色光に対しては有効であるもののある程度の波長域を有する光に対しては有効に反射防止できないのに対し、このような多層膜においては、積層数が多いほどに広い波長領域で有効な反射防止膜となる。そのため、従来の反射防止膜には、物理蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層した物が用いられてきた。しかしながら、多層構造の反射防止膜を形成するためには、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着を何回も行う必要があり、非常に高コストなものとなっていた。また、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性の改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を設ける必要があった。

【0003】 上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面において屈折率が徐々に変化する様な膜によって有効な反射防止効果を得る方法が従来知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板と MgF_2 の中間の屈折率を持つ SiO_2 超微粒子と MgF_2 超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、

ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々に SiO_2 の混合比を減少させて MgF_2 の混合比を増加させる事により、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化が緩やかとなり、反射防止効果が得られる事が記載されている。

【0004】 また、特開平5-13021号公報には、 MgF_2 、 SiO_2 等の低屈折率を有する超微粒子を用いた反射防止膜において、この超微粒子が基板上に規則正しく配列されたときに最も小さな反射率が得られることが記載されている。

【0005】 また、特開平7-92305号公報には、内層がメタクリル酸メチル、メタアクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソプロキシメチルアクリルアミドからなり、外層がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルからなる2層構成の屈折率1.428の超微粒子が表面に露出して凹凸が形成された反射防止膜によって光線透過率が5%増加した事が記されている。

【0006】 更に、特開平7-168006号公報には、テトラフルオロアクリレートと MgF_2 ソルの混合物を塗布後、電子線照射により前記フッ素有機物成分を重合、硬化することにより得られるような、超微粒子の表面が完全に露出して凹凸状表面となっている反射防止膜によって、光線透過率が約6%向上する事が記されている。

【0007】 しかしながら、前記特開平2-245702号公報に記載の反射防止膜は、混合比の異なる塗布膜を積み重ねて得られるため、膜の形成の煩雑さと屈折率のコントロールの困難さが問題であった。また、前記特開平5-13021号公報の反射防止膜においては、最表層の超微粒子がバインダで覆われているために屈折率を緩やかに変化させる事が困難な事、焼き付け温度が高温であるために用いられる基材が限定される等の問題があった。また、特開平7-92305号公報に記載の反射防止膜は、含フッ素樹脂を含む超微粒子がフッ素を含有しない樹脂成分を含むために屈折率が1.428となり、充分な反射防止効果が得られず、特開平7-168006に記載の反射防止膜は、やはり超微粒子として用いている MgF_2 自体の屈折率が1.38であるために、充分な反射防止効果が得られないという問題があった。

【0008】 そこで発明者らは、平均粒径が200nm以下である含フッ素重合体からなる微粒子を含み、微粒子が少なくとも2個以上に積み重なることによって微粒子同士の間平均してマイクロボイドを含有した膜により低屈折率層の形成が可能であり、該低屈折率層を含んだ反射防止膜を形成することで優れた反射防止効果が得られることを見いだした。

【0009】 しかし、単に微粒子同士を積層しただけでは粒子間の付着性が不十分であるため、膜強度が十分でなく、耐久性が劣るという欠点があった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、マイクロボイドを含有した低屈折率層を含んでなる反射防止膜において、その低屈折率層の膜強度、耐久性を改良することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の課題は下記の反射防止膜によって解決される。

(1) 支持体上に低屈折率層を設けるか、支持体の上中間層、低屈折率層を順に設けた反射防止膜であって、低屈折率層は平均粒径が200nm以下の含フッ素重合体微粒子を少なくとも1種含む層であり、この層が少なくとも2個以上の該微粒子が積み重なることで微粒子間にマイクロボイドを含有したものであって、該低屈折率層の形成前にそれが接する支持体または中間層をコロナ放電処理、火炎処理、UV処理、グロー放電処理のうちから選ばれた少なくとも1種の表面処理を施す事を特徴とする反射防止膜の製造方法。

(2) 該表面処理を施してから10ヶ月以内に低屈折率層を形成することを特徴とする(1)に記載の反射防止膜の製造方法。

(3) 中間層が前記低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有するものであることを特徴とする(1)に記載の反射防止膜の製造方法。

(4) 表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする(1)に記載の反射防止膜の製造方法。

(5) (1)の反射防止膜を配置した表示装置。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜によって優れた反射防止効果が得られた事については以下のように説明できる。

【0013】図1に、含フッ素重合体微粒子を含む低屈折率層からなる反射防止膜を示す。図中で、1は微粒子層と空気が混在している層(マイクロボイド含有層)、3は基材である。マイクロボイドは1の層中にほぼ均一に分散して存在する。また、この低屈折率層は、反射防止を行うべき透明基材の最表面に設けられる。本発明においては、粒子間のボイドおよび粒子と基材との間に形成されるボイドが均一であること、およびボイドが光を散乱しない大きさであることに特徴がある。従って該低屈折率層は微視的にはマイクロボイド含有微粒子多孔質膜であるが、巨視的には均一な低屈折率層とみなすことができる。

【0014】空気の屈折率は1であり、本発明における微粒子の屈折率は空気の屈折率1よりも高い。本発明の低屈折率層の屈折率は、重合体を微粒子にすることによって、素材の屈折率よりもマイクロボイドの体積分率の分だけ低くすることができる。従って、空気層と基材3の間に位置するマイクロボイド含有層1の屈折率は、空気層の屈折率と微粒子自体の屈折率の間に位置することにな

る。

【0015】単分散の粒径を有する微粒子が最密充填された場合には、微粒子間に26%の空隙(マイクロボイド)ができ、単純立方充填の場合は48%に増える。実際には粒径にある程度の分布が存在するために、実際のマイクロボイドの含率は計算値からは若干ずれるものの、50%程度のマイクロボイド膜の形成が可能である。また、微粒子同士の凝着方法や凝着条件によっても空隙率は変化する。マイクロボイドの含有量が高すぎると、膜の機械的強度を損なってしまうため、膜強度の観点からもマイクロボイドの含有量は50%以下であることが好ましい。

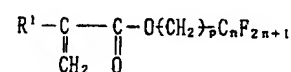
【0016】本発明において用いられる微粒子の粒径は200nm以下、5nm以上であり、膜強度向上のためには50nm以下が好ましい。このような微粒子の例として、ポリマーラテックスが挙げられる。微粒子の粒径が増大すると前方散乱が増加し、200nmを越えると散乱光に色付きが生じ、好ましくない。

【0017】微粒子を形成する重合体のモノマー単位には特に限定がなく、例えば、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル類のほか、スチレン誘導体、塩化ビニル重合体、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体、ウレタン類などを挙げるができる。また、積層された微粒子同士の付着力を高めるためにイソシアナート基、アジリジン基、アルデヒド基、エポキシ基などの官能基を導入することが有効である。実際には、低屈折率化の実現のため含フッ素モノマーの単独重合体または共重合体、あるいは含フッ素モノマーと非フッ素モノマーとの共重合体の使用が必要となる。あるいは、粒子をコア-シェル化してコア部分にはフッ素含量の多い重合体を用い、シェル部に熱架橋基を導入するかシランカップリング剤と反応可能な官能基を有する重合体とすることが有効である。

【0018】以下に含フッ素モノマーを挙げるがこれに限定されない。特に、パーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソール或いはテトラフルオロエチレンは屈折率が非常に低いために好ましく用いられる。

【0019】

【化1】



【0020】式中、 R^1 は水素原子、メチル基、またはフッ素原子を表し、 p 、 n は正の整数を表す。又、下記のモノマーを挙げるができる。

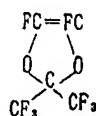
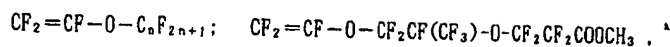
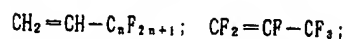
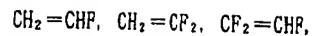
【0021】また、下記のモノマーを用いることができる。

【0022】

(4)

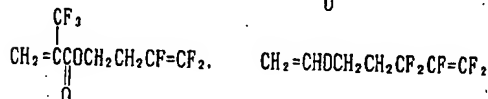
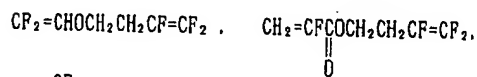
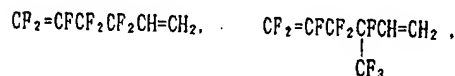
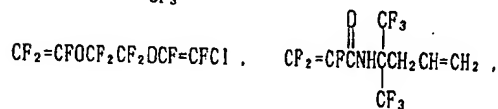
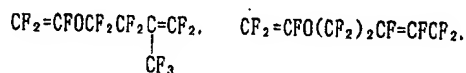
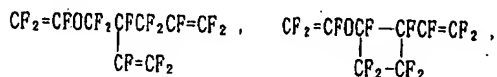
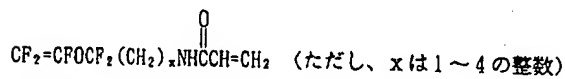
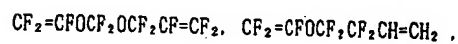
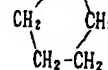
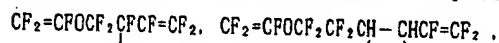
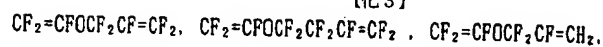
特開平9-222503

【化2】



【0023】

【化3】

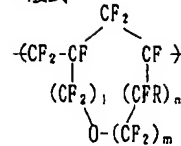


【0024】前記のモノマーを用いた含フッ素重合体として、下記のものが挙げられる。

【0025】

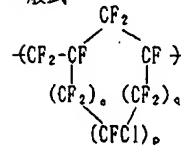
【化4】

一般式



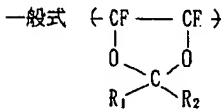
(ただし、 l は0~5、 m は0~4、 n は0~1、 $l+m+n$ は1~6、 R はF又は CF_2)、

一般式

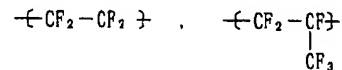
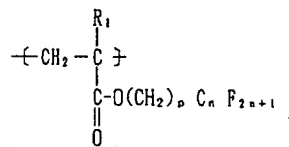
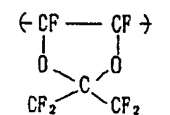
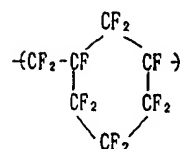
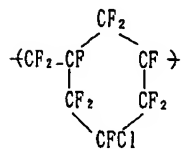
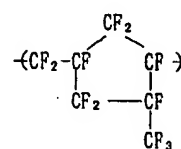
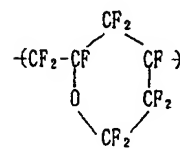
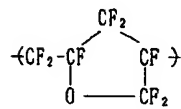


(ただし、 o 、 p 、 q は0~5、 $o+p+q$ は1~6)、

一般式



(ただし、 R_1 はFまたは CF_2 、 R_2 はF又は CF_2)



【0026】含フッ素重合体の屈折率はフッ素原子の含有量と共にほぼ二に低下し、層としての屈折率はマイクロボイドの含有量の増加と共にさらに低下する。この両方のたし合わせとしての層の屈折率を十分に低くするためには、含フッ素重合体が0.35重量分率以上、0.75重量分率以下のフッ素原子を含み、含フッ素重合体微粒子からなる層が0.10体積分率以上、0.50体積分率以下のマイクロボイドを含むことが必要となる。

【0027】本発明における反射防止膜の重合体粒子には結晶性、非晶性のいずれのものも用いる事ができる。これまで結晶性を有する重合体粒子は光線透過率を低減させるために光学材料の膜としては用いる事ができなかったが、光の波長よりも十分に小さな粒径を有する微粒子を用いる事によって、結晶性を有するものであっても

光線透過率を低減する事無く反射防止膜として用いる事ができる。

【0028】このような低屈折率を有する微粒子層は、図1に示す単層膜だけでなく、多層膜の最上層として用いる事もできる。図2に、基材フィルム上に基材の屈折率よりも高い屈折率を有する層2を設け、さらにその上に含フッ素重合体微粒子を含む層を設けた反射防止膜を示す。このように多層化する事によってより広い波長領域において有効な反射防止膜を得る事は、従来の技術と同様な原理に基づくものである。例えば、特開昭59-50401号公報に示されているように、2層膜では、基材と接する第一層の膜の屈折率 n_1 と膜厚 d_1 および第一層と接する第二層の屈折率 n_2 と膜厚 d_2 が以下の関係を満たすようにする事によって、反射防止膜としての作用が最適化される。このような多層膜による反射防

止条件については古くから公知である。

第1層 $m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$

第2層 $n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3$

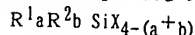
ただし、 m は正整数、 n は奇の正整数である。

【0029】本発明の反射防止膜を形成する基材としては、各種のプラスチックフィルムが使用でき、セルロース誘導体（例えば、トリアセチル（TAC）、ジアセチル、プロピオニル、ブタノイル、アセチルプロピオニルアセテート、ニトロなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、特公昭48-40414号に記載のポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど）、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート等のような各種透明樹脂が好ましく用いられる。

【0030】また、多層膜として用いる場合には、高屈折率層の素材として、以下のようなものが用いられる。

【0031】有機材料としては低屈折率層より屈折率の高い被膜形成性物質、たとえばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基、またはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないし芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に2重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした各種変性樹脂またはプレポリマーを含む組成物などが好ましく用いられる。また無機系微粒子を分散させた有機材料としては一般に無機系微粒子が高屈折率を有するため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率のものも用いられる。上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル（アルキドを含む）系重合体、繊維系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料が使用可能である。さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。

【0032】これらのケイ素系化合物は一般式



（ここで R^1 、 R^2 は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基、 X はアルコキシル、アルコキシアルコキシル、ハロゲンないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基。 a 、 b は各々0、1または2でか

つ $a+b$ が1または2である。）であらわされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0033】これに分散される無機化合物としてはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散される。

【0034】被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料としては各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がありこれらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ- i -プロポキシド、チタンテトラ- n -プロポキシド、チタンテトラ- n -ブトキシド、チタンテトラ- sec -ブトキシド、チタンテトラ- $tert$ -ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ- i -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ- i -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- n -プロポキシド、ジルコニウムテトラ- n -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- sec -ブトキシド、ジルコニウムテトラ- $tert$ -ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジ- i -ソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ- i -ブチルチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ-エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ- n -ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ- i -プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ- n -ブトキシジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのコレート化合物、さらには炭酸ジルコニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどをあげることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルが用いられる。

【0035】本発明の低屈折率反射防止層は一般によく知られた方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。また必要に応じて、米国特許第2,761,791号、3,508,947号、2,941,898

号、及び3, 526, 528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

【0036】本発明の低屈折率反射防止層は、中間層として高屈折率層の他にハードコート層、防湿、帯電防止層等を設ける事もできる。また、それぞれの目的を同時に持たせる層としてもよい。ハードコート層を形成する素材としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマーの他に、シリカ系の素材が使用できる。

【0037】本発明の低屈折率反射防止膜層の表面に有機、無機化合物によって凹凸を形成し、外光を散乱させて景色等の写り込みを防ぐアンチグレア効果を付与することもできる。また、この反射防止膜は単独であるいはアンチグレア効果を併用して液晶表示装置(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、陰極管表示装置(CRT)などの画像表示装置に適用し、外光の反射を防止することで、視認性を大幅に改良することができる。

【0038】本発明の反射防止膜は先に述べた基材の上に直接設けることも、また上記中間層の上に設けることもできるが、これらの下層を表面処理しないと反射防止膜が容易に剥がれたり、脱膜したりすることがおこり好ましくない。次に本発明の表面処理について説明を加える。好ましい表面処理としてグロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線(UV)処理、火炎処理を挙げることができる。中でも好ましいのが、グロー放電処理、コロナ放電処理である。これらの処理は、単独で行っても良く、2種以上を組み合わせても良い。以下にこれらの方法について詳細に説明する。グロー処理は、従来知られている方法、例えば特公昭35-7578号、同36-10336号、同45-22004号、同45-22005号、同45-24040号、同46-43480号、特開昭53-129262号、米国特許3,057,792号、同3,057,795号、同3,179,482号、同3,288,638号、同3,309,299号、同3,424,735号、同3,462,335号、同3,475,307号、同3,761,299号、同4,072,769号、英国特許891,469号、同997,093号、等を用いることができる。このようなグロー処理では、特に雰囲気中に水蒸気を導入した場合において最も優れた付着効果を得ることができる。また、この手法はフィルムの黄色化抑制、ブロッキング防止にも非常に有効である。水蒸気の下でグロー処理を実施する時の水蒸気分圧は、10%以上、100%以下が好ましく、更に好ましくは40%以上、90%以下である。10%未満では充分な接着性を得ることが困難となる。水蒸気以外のガスは酸素、窒素等からなる空気である。

【0039】さらに、表面処理すべき下層を加熱した状

態で真空グロー処理を行うと、常温で処理するのに比べ短時間の処理で付着性が向上し、有効である。予熱温度は50℃以上、Tg以下が好ましく、60℃以上、Tg以下がより好ましく、70℃以上、Tg以下がさらに好ましい。Tg以上の温度で予熱すると接着が悪化する。グロー処理時の真空度は0.005~20 Torrとするのが好ましい。より好ましくは0.02~2 Torrである。また、電圧は、500~5000Vの間が好ましい。より好ましくは500~3000Vである。使用する放電周波数は従来技術に見られるように、直流から数1000MHz、好ましくは50Hz~20MHz、さらに好ましくは1KHz~1MHzである。放電処理強度は、0.01KV・A・分/m²~5KV・A・分/m²が好ましく、更に好ましくは0.15KV・A・分/m²~1KV・A・分/m²で所望の付着性能が得られる。このようにして、グロー処理を施した支持体は、直ちに冷却ロールを用いて温度を下げるのが好ましい。

【0040】コロナ処理は、最もよく知られている方法であり、従来公知のいずれの方法、例えば特公昭48-5043号、同47-51905号、特開昭47-28067号、同49-83767号、同51-41770号、同51-131576号等に開示された方法により達成することができる。放電周波数は50Hz~5000kHz、好ましくは5kHz~数100kHzが適当である。被処理物の処理強度に関しては、0.001KV・A・分/m²~5KV・A・分/m²、好ましくは0.01KV・A・分/m²~1KV・A・分/m²が適当である。電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは0.5~2.5mm、好ましくは1.0~2.0mmが適当である。

【0041】紫外線処理は、特公昭43-2603号、特公昭43-2604号、特公昭45-3828号記載の処理方法によって行われるのが好ましい。水銀灯は石英管からなる高圧水銀灯、低圧水銀灯で、紫外線の波長が180~380nmの間であるものが好ましい。紫外線照射の方法については、365nmを主波長とする高圧水銀ランプであれば、照射光量20~10000(mJ/cm²)がよく、より好ましくは50~2000(mJ/cm²)である。254nmを主波長とする低圧水銀ランプの場合には、照射光量100~10000(mJ/cm²)がよく、より好ましくは200~1500(mJ/cm²)である。

【0042】火炎処理の方法は天然ガスでも液化プロパンガスでもかまわないが、空気との混合比が重要である。プロパンガスの場合は、プロパンガス/空気の好ましい混合比は、容積比で1/14~1/22、好ましくは1/16~1/19である。また、天然ガスの場合は、1/6~1/10、好ましくは1/7~1/9である。火炎処理は1~50Kcal/m²、より好ましくは3~30Kcal/m²の範囲で行うとよい。またバーナ

一の内炎の先端と支持体の距離を4cm未満にするとより効果的である。処理装置は春日電気(株)製フレーム処理装置を用いることができる。また、火焰処理時に支持体を支えるバックアップロールは中空型ロールで、冷却水を通して水冷し、常に一定温度で処理するのがよい。本発明において、低屈折率層の接する支持体または中間層を表面処理した後、10ヶ月以内に低屈折率層を形成することが好ましい。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1

乳化重合により表1に示す微粒子(B-1、B-2)を得た。

【0044】

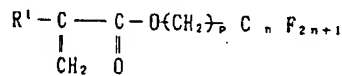
【表1】

表1

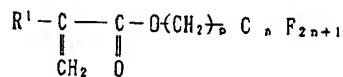
微粒子	P1	P2	P3	P4	粒径(nm)
B-1	98		2		50
B-2		95		5	49

* 重合比は重量%で記載

P1: 下式において、 $R^1 = H$ 、 $p = 1$ 、 $n = 1$ であるモノマー



P2: 下式において、 $R^1 = CH_3$ 、 $p = 1$ 、 $n = 2$ であるモノマー



P3: アクリル酸2-エチルヘキシル

P4: メタクリル酸エチル

【0045】トリアセチルセルロース(TAC)フィルムに以下の表面処理(E-1、E-2)を施してから14日後に、上記の微粒子をブレンドして調整した微粒子混合水溶液(重量比でB-1:B-2=80:20)をバーコーターを用いて塗布した。

【0046】(E-1)コロナ放電処理
ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデルを用い、30cm幅支持体の両面を室温下において20m/分で処理する。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には0.375kV・A・分/m²の処理がなされている。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

(E-2)グロー放電処理

断面が直径2cm、長さ150cmの円柱状で冷媒流路となる中空部を持つ棒状電極を10cm間隔に4本絶縁状に固定した。この電極を真空タンク内に固定し、この電極から15cm離れ、電極面に正対するようにフィルムを走行させ、2秒間表面処理が行われるように搬送速度を制御した。フィルムが電極を通過する前に直径50cmの温度コントローラ付き加熱ロールに3/4周接触するように加熱ロールを配置し、フィルムの温度を115℃にした後グロー放電処理されるようにした。槽内の真空度は0.12Torr、雰囲気気体の水分を75%にし、放電周波数を27kHz、出力2500W、処理強度は0.5kV・A・分/m²で行った。放電処理後のフィルムは直径30cmの温度制御機付き冷却ロールに接触させ、25℃にしたあと巻き取った。なお、加熱

ロールから冷却ロールの間の張力は、5 kg/mで支持体を搬送した。

【0047】塗布物は80℃で30分乾燥し、含フッ素微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成した。得られた膜(X-1, X-2)について屈折率、視感反射率の測定を行うとともに高温槽による60℃、95%、500時間の耐久性試験を実施した。結果を表2に示した。

【0048】比較例1

表面処理を施していないトリアセチルセルロース(TAC)フィルム上に実施例1で用いたのと同じ微粒子混合液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で30分乾燥し、含フッ素微粒子からなる膜厚100nmの低屈折

率層を形成した。得られた膜(X-3)について実施例1と同様の試験を行った。結果を表2に示した。

【0049】比較例2

トリアセチルセルロース(TAC)フィルムにグロー放電処理を施してから12ヶ月に実施例1で用いたのと同じ微粒子混合液をバーコーターを用いて塗布した。80℃で30分乾燥し、含フッ素微粒子からなる膜厚100nmの低屈折率層を形成した。得られた膜(X-4)について実施例1と同様の試験を行った。結果を表2に示した。

【0050】

【表2】

表2

実験番号	屈折率	視感反射率	耐久試験	備考
X-1	1.29	0.6%	○	実施例1
X-2	1.30	0.7%	○	実施例1
X-3	1.29	0.7%	×	比較例1
X-4	1.29	0.7%	△	比較例2

【0051】表から明らかなように、実施例1の2例では耐久性試験でも泡の発生や剥がれが起こらず比較例2に比べて耐久性が大幅に改良されていることがわかる。比較例2では比較例1に比べると耐久性の向上が認められるものの実施例1に比べると不十分な性能であることがわかる。

【0052】実施例2

TACフィルムに3重量%のポリスチレン(商品名:トーボレックスGPPS525-51(三井東圧製))を含むトルエン溶液をスピンコータを用いて塗布し、屈折率1.585、膜厚160nmの高屈折率層を形成した。

表3

実験番号	屈折率	視感反射率	膜強度	備考
X-5	1.29	0.2%	○	実施例2
X-6	1.29	0.2%	×	比較例3

【0055】本実施例から明らかなように、本発明の反射防止膜は従来より用いられてきた多層蒸着型の反射防止膜と同等の性能を有するだけでなく十分な耐久性を有していることがわかる。

【0056】

【発明の効果】本発明の表面処理によって、通常表面エネルギーが低く、多層との付着性が十分でない含フッ素素材との付着性を改善することができ、高温での耐久試験においても割れ、剥がれ等の発生しない反射防止膜を提供することができる。

実施例1と同じグロー放電処理を行ってから14日後に、実施例1と同じ微粒子分散液を塗布、乾燥し、得られた膜(X-5)について実施例1と同じ評価を行った。結果を表3に示した。

【0053】比較例2

実施例2で用いたのと同じ高屈折率層を形成したTACを表面処理せずに、実施例1と同じ微粒子分散液を塗布、乾燥し、得られた膜(X-6)について実施例1と同じ評価を行った。結果を表3に示した。

【0054】

【表3】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の含フッ素重合体微粒子から成る層による反射防止膜の断面図を示す。

【図2】本発明の含フッ素重合体微粒子から成る層と、基材よりも高い屈折率を有する層から成る反射防止膜の断面図を示す。

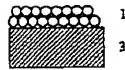
【符号の説明】

- 1: 含フッ素重合体微粒子層
- 2: 高屈折率層
- 3: 基材

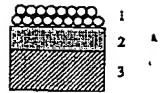
(10)

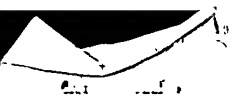
特開平9-222503

【図1】



【図2】





PTO 03-2521

Japan Kokai

Document No. 09-222503

PRODUCTION OF ANTI-REFLECTION FILM AND DISPLAY DEVICE

(Hansha Boshi Maku no Seizo Hoho oyobi Hyoji Sochi)

Tsukasa Yamada and Kazuhiro Nakamura

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D. C.

April 2003

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

<u>Country</u>	:	Japan
<u>Document No.</u>	:	09-222503
<u>Document Type</u>	:	Kokai
<u>Language</u>	:	Japanese
<u>Inventor(s)</u>	:	Tsukasa Yamada Kazuhiro Nakamura
<u>Applicant</u>	:	Fuji Photographic Film Co., Ltd.
<u>IPC</u>	:	G 02 B 1/11 G 02 F 1/1335
<u>Date of Filing</u>	:	February 19, 1996
<u>Publication Date</u>	:	August 26, 1997
<u>Foreign Language Title</u>	:	Hansha Boshi Maku no Seizo Hoho oyobi Hyoji Sochi
<u>English Title</u>	:	PRODUCTION OF ANTI- REFLECTION FILM AND DISPLAY DEVICE

SPECIFICATION

(54) Title of the Invention

Production Of Anti-Reflection Film And Display Device

[Claims]

[Claim 1] A production method of an anti-reflection film which is an anti-reflection film provided with a low-refractive index layer on a support or provided with an intermediate layer and a low-refractive index layer in order on a support is characterized by that

the low-refractive index layer is a layer having at least one kind of fluorine-containing polymer fine particles with mean particle size of 200 nm or less,

this layer contains microvoids among the fine particles by stacking at least two or more of said fine particles, and

the support or the intermediate layer in contact with the low-refractive index layer is applied with at least one surface treatment selected from corona surface treatment, flame

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

treatment, UV treatment and glow discharge treatment before the formation of said low-refractive index layer.

[Claim 2] A production method of an anti-reflection film according to Claim 1 is characterized by that the low-refractive index layer is formed within 10 months since the said treatments are applied.

[Claim 3] A production method of an anti-reflection film according to Claim 1 is characterized by that the intermediate layer has a higher refractive index than said low-refractive index layer.

[Claim 4] A production method of an anti-reflection film according to Claim 1 is characterized by that the surface is subjected to an anti-glare treatment.

[Claim 5] A display device arranged with the anti-reflection film of Claim 1.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention] This invention relates to improvements of the interlayer adhesion and durability of an anti-reflection film of external light which having excellent mass productivity and anti-contaminating property in display devices, especially LCD (liquid crystal device) display, etc.

[0002]

[Prior Art] A multilayer film given by stacking transparent thin-films such as metal oxides, etc. has been used before as an anti-reflection film for a light having a wavelength regions like a visible light. A single-layer film is effective to a monochromatic light but could not effectively make the anti-reflection to a light having some extent of wavelength regions, by contrast, such a multilayer is taken as an effective anti-reflection film, the greater the number of stacked layers, the more effective in a wide wavelength region. Therefore, a matter given by stacking three or more layers of metal oxides, etc. by physical deposition method, etc. has been used for the anti-reflection film. However, in order to form an anti-reflection film of a multilayer structure, a physical deposition method in which the film thickness was high precisely controlled had to be carried out for some times according to a relationship between the refractive index and film thickness optimally designed beforehand, thus it became very expensive. Moreover, for example, a layer consisting of a fluorine-containing resin had to be newly provided to improve the anti-contaminating property such as scratch resistance of surface or fingerprint adhesion, etc.

[0003] Beside the method based on a multilayer film as described above, a method wherein an efficient anti-reflecting effect is obtained with a film having a refractive index slowly changed at the interface with air has been known before. For example, it has been described in Japan Kokai 02-245702 that the refractive index change at the interface between coating surface and substrate is moderated by mixing SiO_2 ultrafine particles having an intermediate refractive index of glass substrate and MgF_2 and MgF_2 ultrafine particles and then coating the mixture, slowly decreasing the mixing ratio of SiO_2 and increasing the mixing ratio of MgF_2 from the glass substrate to the coating film surface.

[0004] It has been described in Japan Kokai 05-13021 that the smallest reflectivity is obtained when ultrafine particles having a low refractive index, such as MgF_2 , SiO_2 , etc. are regularly arrayed on a substrate in an anti-reflection film using the ultrafine particles.

[0005] Moreover, it has been described in Japan Kokai 07-92305 that the transmitted light quantity is increased by about 5% with an anti-reflection film which has a two-layer structure, i. e., an inner layer consisting of methyl methacrylate, methacrylic acid, trifluoroethyl acrylate and N-isobutoxymethyl acrylamide and an outer layer consisting of styrene, acrylic

acid and butyl acrylate and is formed with roughness by exposing ultrafine particles of refractive index 1.428 to the surface.

[0006] Furthermore, it has been described in Japan Kokai 07-168006 that the transmitted light quantity is increased by about 6% with such an anti-reflection film which is made into a rough surface by completely exposing the surface of ultrafine particles and obtained by coating a mixture of a tetrafluoroacrylate and an MgF_2 sol and then polymerizing and curing the said fluorine organic component by electronic irradiation.

[0007] However, the anti-reflection film described in Japan Kokai 02-245702 had such a problem that the film formation was complicated and the control of refractive index was difficult because it was obtained by stacking coating films with different mixing ratio. The anti-reflection film described in Japan Kokai 05-13021 had such a problem that it was difficult to change the refractive index gently because the ultrafine particles of uppermost layer was covered with a binder and the usable substrate was limited because the burning temperature was a high temperature. The anti-reflection film described in Japan Kokai 07-92305 had such a problem that the refractive index was taken as 1.428 and did not give a sufficient anti-reflection effect because the fluorine resin-containing ultrafine particles

contains a fluorine-free resin component. The anti-reflection film described in Japan Kokai 07-168006 had such a problem that it did not give a sufficient anti-reflection effect because the refractive index of MgF_2 itself used as the ultrafine particles is still 1.38.

[0008] Accordingly, the inventors discovered that a low-refractive index layer containing microvoids could be formed by containing fine particles having mean particle size of 200 nm or less and consisting of a fluorine-containing polymer and averaging the particle size by stacking at least two or more fine particles, and an excellent anti-reflection effect is obtained by forming an anti-reflection film containing the said low-refractive index layer.

[0009] However, this method had such drawbacks of insufficient film strength and poor durability because the adhesion among the particles was insufficient simply by stacking fine particles with each other only.

/3

[0010] The purpose of this invention is to improve the film strength and durability of a low-refractive index layer containing microvoids in an anti-reflection film made by containing the low-refractive index layer.

[0011]

[Means for Solving the Subject] The aforesaid subject is solved by the following anti-reflection'film.

(1) A production method of an anti-reflection film which is an anti-reflection film provided with a low-refractive index layer on a support or provided with an intermediate layer and a low-refractive index layer in order on a support

is characterized by that

the low-refractive index layer is a layer having at least one fluorine-containing polymer fine particles with mean particle size of 200 nm or less, this layer contains microvoids among the fine particles by stacking at least two or more of said fine particles, and the support or the intermediate layer in contact with the layer is applied with at least one surface treatment selected from corona surface treatment, flame treatment, UV treatment and glow discharge treatment before the formation of said low-refractive index layer.

(2) A production method of an anti-reflection film according to Claim 1 is characterized by that the low-refractive index layer is formed within 10 months since the said treatments are applied.

(3) A production method of an anti-reflection film according to Claim 1 is characterized by that the intermediate

layer has a higher refractive index than said low-refractive index layer.

(4) A production method of an anti-reflection film according to Claim 1 is characterized by that the surface is subjected to an anti-glare treatment.

(5) A display device arranged with anti-reflection film of (1).

[0012]

[Embodiment Forms of the Invention] An excellent anti-reflection obtained by the anti-reflection film of this invention can be illustrated as below.

[0013] An anti-reflection film consisting of a low-refractive index layer containing fluorine-containing polymer fine particles is shown in Fig. 1. In Fig. 1, 1 is a layer mixing a fine particle layer and air (microvoids-containing layer), and 3 is a substrate. The microvoids disperse and exist almost homogeneously in the layer 1. This low-refractive index layer is provided on the uppermost surface of a transparent substrate to be prevented from the reflection. This invention is characterized by that the voids among the particles and the voids between the particles and substrate are uniform and the voids have sizes which do not scatter a light. Accordingly, the said low-refractive index layer is a microvoids-containing fine

particle porous film microscopically, but it can be regarded as a uniform low-refractive index layer macroscopically.

[0014] The refractive index of air is 1, and the refractive index of fine particles in this invention is higher than the refractive index 1 of air. The refractive index of said low-refractive index layer of this invention can be made lower than the refractive index of material only by the volume fraction of microvoids by making a polymer into fine particles. Accordingly, the refractive index of said microvoids-containing layer 1 located between the air layer and substrate lies between the refractive index of air layer and the refractive index of fine particle themselves.

[0015] When fine particles having a single-dispersed particle size are filled to the maximum density, 26% voids (microvoids) can be made among the fine particles, and increased to 48% in case of pure cubic filling. Actually, some extent of distribution in particle size exists, therefore the content of microvoids a little deviates from a calculated value, but the formation of a microvoid film of about 50% is possible. Moreover, the voidage changes with cohesive methods and cohesive conditions of fine particles with each other. If the content of microvoids is too high, the mechanical strength is impaired,

therefore the content of microvoids is preferably 50% or less from the viewpoint of film strength.

[0016] The particle size of fine particles used in this invention is 5 nm to 200 nm, and 50 nm or less is preferable for improving the film strength. Polymer lattices are given as examples of such fine particles. If the particle size of fine particles increases, the front scattering increases; if it is more than 200 nm, staining to the scattering light occurs, thus the cases are undesirable.

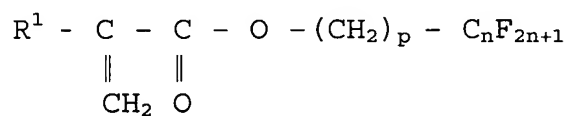
[0017] There are no special limitations to monomer units of polymers forming the fine particles. For example, acrylic esters such as ethyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, etc.; methacrylic esters such as ethyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, etc.; in addition, styrene derivatives, vinyl chloride polymers, acrylamides, methacrylamides, acrylonitrile derivatives, urethanes, etc. can be given. Moreover, it is effective to introduce functional groups such as isocyanato, aziridino, aldehydo group, etc. to increase the adhesion of stacked fine particles on each other. Actually, the use of a homopolymer or copolymer of a fluorine-containing monomer or a copolymer of a fluorine-containing monomer and a fluorine-free monomer is needed for realization of low refraction index formation. Or, it is effective to form core-shell particles, use a polymer with a

high fluorine content in the core part and a thermal crosslinking group in the shell part or make them into a polymer having a functional group reactable with a silane coupler.

[0018] Fluorine-containing monomers are given below, but they are not limited thereto. Particularly, perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxole or tetrafluoroethylene are preferably used because of their very low refractive index.

[0019]

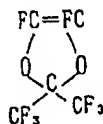
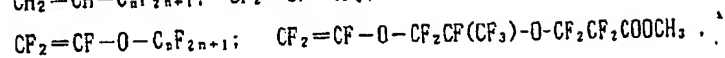
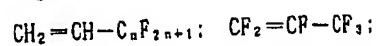
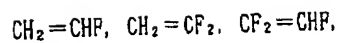
[Chem 1]



[0020] where R^1 represents a hydrogen atom, methyl or fluorine atom, and n , p represent positive integers.

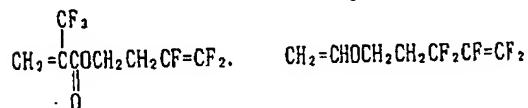
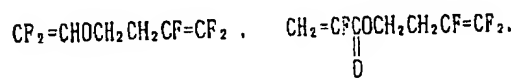
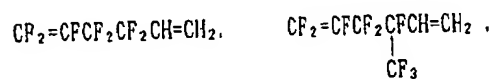
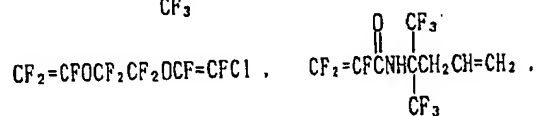
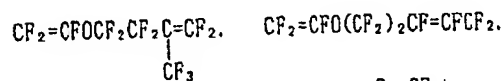
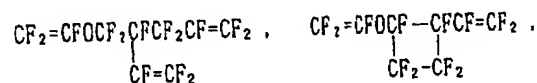
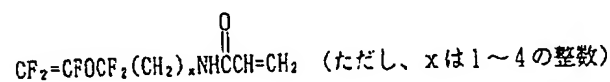
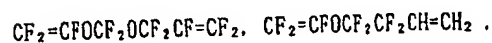
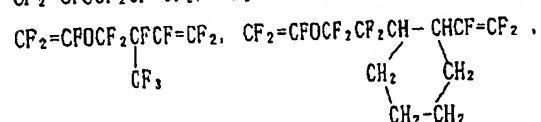
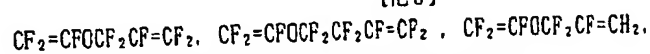
[0021] The following monomers can also be used.

【化2】



【0023】

【化3】



[0022]

[Chem 2]

[0023]

[Chem 3]

(8 forms., p4, upper)

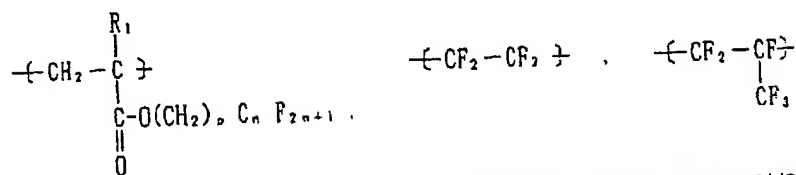
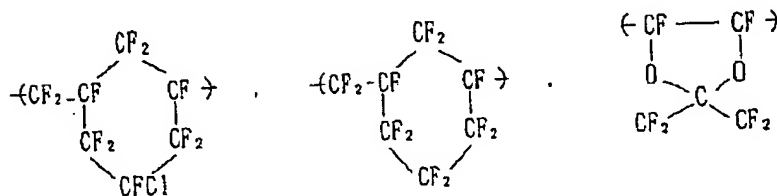
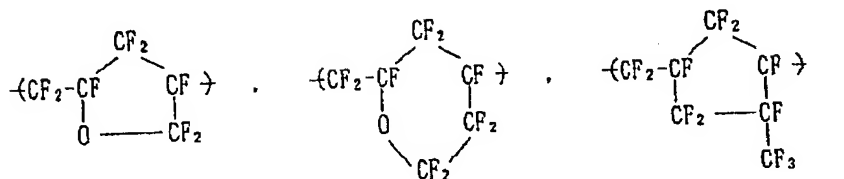
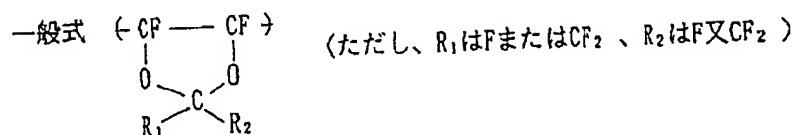
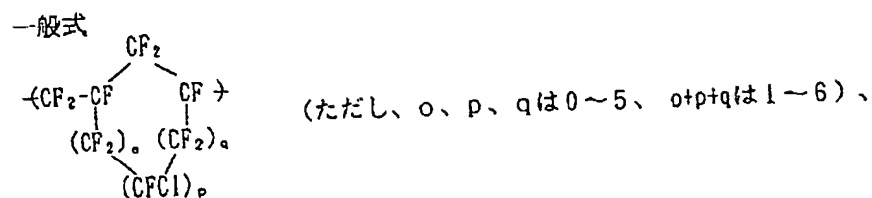
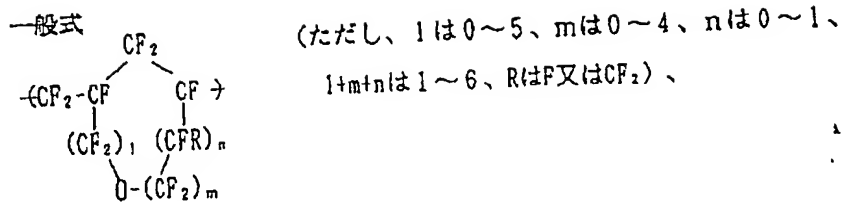
(however, x is an integer of 1-4)

(12 forms., p4, lower)

[0024] The following fluorine-containing monomers are given as ones using the said monomers.

[0025]

[Chem 4]



山崎化学工業株式会社 山崎化学工業株式会社 山崎化学工業株式会社

general formula

(1 form., p5, top)

(however, l is 0-5, m is 0-4, n is 0-1, $l+m+n$ is 1-6, R is F or CF_2)

general formula

(1 form., p5, top)

(however, o,p,q are 0-5, o+p+q is
1-6)

general formula

(1 form., p5, upper)

(however, R₁ is F or CF₂, R is F or
CF₂)

(9 forms., p5, middle)

[0026] The refractive index of said fluorine-containing polymers almost linearly lowers with the content of fluorine atoms, and the refractive index as a layer further lowers with increasing the content of microvoids. In order to fully lower the refractive index of layer as share of the both, it is needed to contain 0.35 weight fraction or more of a fluorine-containing polymer, 0.75 weight fraction or less of a fluorine atom and contain 0.10 volume fraction or more of a layer consisting of fluorine-containing polymer fine particles and 0.50 volume fraction or less of microvoids.

[0027] Crystalline or amorphous polymer particles can be used for polymer particles of the anti-reflection film in this

invention. Polymer particles having crystallinity cannot be used as a film of optical material to decrease the light transmittance until now, but polymer particles having crystallinity can be used as anti-reflection film without decreasing the light transmittance by using fine particles having particle size fully smaller than the wavelength of light.

[0028] A fine particle layer having such a low refractive index can be used as the uppermost layer of not only the single-layer film shown in Fig. 1 but a multilayer film. An anti-reflection film provided with a layer 2 having a refractive index higher than the refractive index of substrate on a substrate film and further provided with a layer containing fluorine-containing polymer fine particles thereon. Thus, the anti-reflection film which is effective in a wide wavelength region and is obtained by making it to a multilayer is based on same principle as the prior art. For example, as shown in Japan Kokai 59-50401, the function as anti-reflection film is optimized by satisfying the following relations between the refractive index (n_1) and film thickness (d_1) of film in a first layer in contact with a substrate and the refractive index (n_2) and film thickness (d_2) of film in a second layer in contact with the first layer. The anti-reflection conditions based on

/6

such a multilayer film are well-known from the old.

First layer $m\lambda/4 \times 0.7 < n_1d_1 < m\lambda/4 \times 1.3$

Second layer $n\lambda/4 \times 0.7 < n_2d_2 < m\lambda/4 \times 1.3$

However, m is a positive integer and n is an odd positive integer.

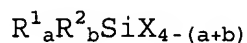
[0029] Various plastic films can be used as substrates for forming the anti-reflection film of this invention, and various transparent resins such as cellulose derivatives (e. g., triacetyl- (TAC), diacetyl, propionyl-, butanoyl-, acetylpropionyl-, nitro-, etc.), polyamides, polycarbonates, polyesters described in Japan Tokkyo 48-40414 (especially polyethylene terephthalate, poly-1,4-cyclohexanedimethylene terephthalate, polyethylene 1,2-diphenoxyethane-4,4-dicarboxylate, polybutylene terephthalate, polyethylene naphthalate, etc.), polystyrene, polypropylene, polyethylene, polymethylpentene, polysulfone, polyether sulfone, polyacrylate, polyether imide, polymethyl methacrylate, etc. are preferably used.

[0030] The following polymers are used as materials of a high-refractive index layer when used as a multilayer film.

[0031] As organic materials, film formable substances having a refractive index higher than the low-refractive index

layer such as polystyrene, polystyrene copolymer, polycarbonate, various polymer compositions having aromatic ring other than polystyrene, heterocyclic ring, alicyclic ring or halogen group other than fluorine, etc.; various thermosetting resin formable compositions with melamine resin, phenol resin or epoxy resin, etc. as curing agent, etc., urethane formable compositions consisting of alicyclic or aromatic isocyanates and/or isocyanates and polyols as well as various modified resins or prepolymer-containing compositions capable of radical curing, etc. by introducing a double bond into the above compounds are preferably used. As organic materials dispersed with inorganic fine particles, ones having a refractive index lower than a case of using organic materials alone are used because inorganic fine particles generally have a high refractive index. Besides the aforesaid organic materials, various organic materials which have transparency, such as acrylics-containing vinyl copolymers, polyester (including alkyd) polymers, cellulose polymers, urethane polymers as well as various curing agents for curing the polymers, compositions having curable functional groups, etc. and allow inorganic fine particles to disperse stably are usable. Organic substituted silicon compounds can also be included therein.

[0032] These silicon compounds are compounds expressed by a general formula



(here R^1 , R^2 are an alkyl, alkenyl, aryl or a hydrocarbyl having halogeno, epoxy, amino, mercapto, methacryloxy or cyano group, respectively. X is a hydrolyzable substituent selected from alkoxyl, alkoxyalkoxyl, halogeno or acyloxy group. A, b is 0, 1 or 2, respectively, and a+b is 1 or 2) or their hydrolyzates.

[0033] As inorganic compounds dispersed therein, oxides of metallic elements such as aluminum, titanium, zirconium, antimony, etc. are preferably used. They are provided as fine particle powders or as colloid dispersions in water or other solvents. They are mixed with and dispersed in the above organic materials or organic silicon compounds.

[0034] As inorganic materials which are film formable, dispersible in solvents and liquid themselves, alkoxides, salts of organic acids, coordinate compounds combined with coordinatable compounds of various elements. As their suitable examples, metal alcoholate compounds such as titanium tetraethoxide, titanium tetraisopropoxide, titanium tetra-n-propoxide, titanium tetra-n-butoxide, titanium tetra-sec-butoxide, tetra-t-butoxide, aluminum triethoxide, antimony

triethoxide, antimony tributoxide, zirconium tetraethoxide, zirconium tetra-i-propoxide, zirconium tetra-n-butoxide, zirconium tetra-sec-butoxide, zirconium tetra-t-butoxide, etc.; chelate compounds such as diisopropoxy titanium bisacetylacetonate, dibutoxy titanium bisacetylacetonate, diethoxy titanium bisacetylacetonate, zirconium bisacetylacetone, aluminum acetylacetonate, aluminum di-n-butoxy-monoethyl acetoacetate, aluminum di-i-propoxymonomethylacetoacetate, tri-n-butoxide zirconium monomethylacetoacetate, etc.; zirconylammonium carbonate or active inorganic polymers based on zirconium, etc. can be given. Besides the above compounds, as ones having a relatively low refractive index and usable with the above compounds, various alkyl silicates or their hydrolyzates, fine particle silica and especially silica gel dispersed into a colloid can be used.

[0035] The low-refractive index anti-reflection layer of this invention can be applied by commonly well-known methods such as dip coating method, air knife coating method, curtain coating method, roller coating method, wire-bar coating method, gravure coating method, or extrusion coating method using a hopper described in USP 2,681,294. According to demand, two or more

/7

layers can be coated simultaneously by methods described in USP 2,761,791, 3,508,947, 2,941,898, and 3,526,528, [Coating Engineering] by Yuji Harazaki, 253 (published by Asakura Books Co., 1973).

[0036] The low-refractive index anti-reflection layer of this invention can also be provided with a hard coat layer, a moisture-proof layer and an antistatic layer, etc. in addition to the high-refractive index layer as intermediate layer. Moreover, it may also be taken as a layer holding respective purposes simultaneously. As materials for forming the hard coat layer, acrylic, urethane, epoxy polymers as well as silica materials can be used.

[0037] Roughness is formed on the surface of said low-refractive index anti-reflection layer of this invention to prevent the write-in of scenes, etc. due to scattering of external light and imparts an anti-glare effect. Moreover, this anti-reflection film can be applied to image display devices such as liquid crystal display device (LCD), plastic display (PDP), electroluminescence display (ELD), cathode ray tube (CRT) display device, etc. separately or in combination with anti-glare effect, and the visibility can be sharply improved by preventing the reflection of external light.

[0038] The anti-reflection film of this invention can be provided directly on the aforesaid substrate or on the above intermediate layer, but if these lower layers are not surface treated, this is undesirable because the anti-reflection film easily peels off or detaches. Next, the surface treatments of this invention are explained. Glow discharge treatment, corona discharge treatment, UV treatment, flame treatment can be given as preferable surface treatments. Glow discharge treatment and corona discharge surface treatment are more preferable among them. These treatments may be carried out separately or by combining two or more of them. These methods will be illustrated in detail. Methods which have been known before, for example, Japan Tokkyo 35-7578, 36-10336, 45-22004, 45-22005, 45-24040, 46-43480, Japan Kokai 53-129262, USP 3,057,792, 3,057,795, 3,179,482, 3,288,638, 3,309,299, 3,424,735, 3,462,335, 3,475,307, 3,761,299, 4,072,769, BP 891,469, 997,093, etc. can be used for the glow treatment. In such a glow treatment, the most excellent adherence effect can be obtained in case of introducing water vapor as atmosphere. This method is very effective on inhibiting yellowing of film and also on preventing blocking. The vapor partial pressure in performing the glow treatment in the presence of water vapor is preferably 10% - 100%, more preferably 40% - 90%. If the vapor partial pressure is less than

10%, a sufficient adhesion becomes difficult to be obtained. A gas other than water vapor is air composed of oxygen, nitrogen, etc.

[0039] Moreover, the lower layer to be surface treated is subjected a vacuum glow treatment in a heated state, this is effective because the adhesion is improved by a treatment in a time shorter than the treatment at normal temperature. The preheating temperature is 50°C to T_g , preferably 60°C to T_g , and more preferably 70°C to T_g . If the lower layer is preheated above T_g , the adhesion deteriorates. The degree of vacuum in the glow treatment is preferably taken as 0.005 - 20 Torr. The voltage is preferably between 500 and 5,000 V, and more preferably between 500 and 3,000 V. As seen in the prior art, the employed discharge frequency is from direct current to several 1,000 MHz, preferably 50 Hz - 20 MHz, and more preferably 1 KHz - 1 MHz. Desirable adherence property is obtained at a discharge treating intensity of preferably 0.01 KV·A·min/m² - 5 KV·A·min/m², more preferably 0.15 KV·A·min/m² - 1 KV·A·min/m². In this way, the temperature of a support applied with the glow treatment is preferably lowered immediately by cooling rollers.

[0040] The corona treatment is the best known method and can be achieved by any conventional well-known processes disclosed, for example, in Japan Tokkyo 48-5043, 47-51905, 47-

28067, 49-83767, 51-41770, 51-131576, etc. The discharge frequency is suitably 50 Hz - 5,000 kHz, preferably 5 Hz - several 100 kHz. The treating intensity of object to be treated is suitably $0.001 \text{ KV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ - $5 \text{ KV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$, preferably $0.01 \text{ KV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ - $1 \text{ KV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$. The gap clearance of electrode and dielectric roller is suitably 0.5 - 2.5 mm, preferably 0.1 - 2.0 mm.

[0041] The UV treatment is preferably carried out by treatment processes described in Japan Tokkyo 43-2603, Japan Tokkyo 45-2604 and Japan Tokkyo 45-3828. The mercury lamp is a high-pressure mercury lamp or a low-pressure mercury lamp consisting of a quartz tube, and the wavelength of UV ray is preferably between 180 - 380 nm. In the UV irradiation method, if the mercury lamp is a high-pressure mercury lamp with 365 nm as dominant wavelength, the irradiated light quantity is preferably 20 - 10,000 (mJ/cm^2), more preferably 50 - 2,000 (mJ/cm^2). If the mercury lamp is a low-pressure mercury lamp with 254 nm as dominant wavelength, the irradiated light quantity is preferably 100 - 10,000 (mJ/cm^2), more preferably 200 - 1,500 (mJ/cm^2).

[0042] For the flame treatment method, it does no matter whether natural gas or liquid propane gas is used, and the mixing ratio to air is important. In the case of propane gas,

the preferable propane/air mixing ratio is $1/14 - 1/22$, preferably $1/16 - 1/19$ by volume ratio. In the case of propane gas, the mixing ratio is $1/6 - 1/10$, preferably $1/7 - 1/9$. The flame treatment had better be carried out in a range of $1 - 50$ kcal/m², preferably $3 - 30$ kcal/m². The treatment is more effective if the distance between the tip of inner flame and a support is made to less than 4 cm. A flame treating equipment made by Kasuga Electric, Ltd. Can be used. A backup roller sustaining the support during the flame treatment is a hollow roller and is water cooled by passing cooling water to do the treatment at a fixed temperature always. In this invention, a low-refractive index layer is preferably formed within 10 months since the support or the intermediate layer in contact with the low-refractive index layer is surface treated.

[0043]

[Actual Examples] This invention will be illustrated in detail based on actual examples, but this invention is not limited thereto.

[0044]

[Table 1] Fine particles (B-1, B-2) shown in Table 1 are obtained by emulsion polymerization.

[0044]

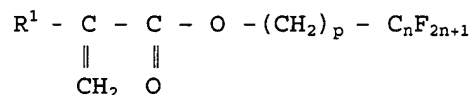
[Table 1]

Table 1

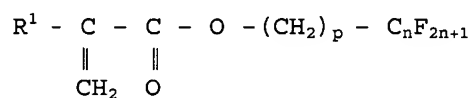
Fine Particle	P1	P2	P3	P4	Particle Size (nm)
B-1	98		2		50
B-2		95		5	49

* The weight ratio is given by wt%

P1: The following formula is a monomer with $R^1 = H$, $p = 1$, $n = 1$



P2: The following formula is a monomer with $R^1 = \text{CH}_3$, $p = 1$, $n = 2$



P3: 2-Ethylhexyl acrylate

P4: Ethyl methacrylate

[0045] After 14 days since the following surface treatments (E-1, E-2) were applied to a triacetyl cellulose (TAC) film, a mixed aqueous solution (B-1 : B-2 = 80:20 by weight) of fine particles blended and adjusted with the above fine particles was coated with a bar coater.

[0046] (E-1) Corona discharge treatment

Both sides of a 30 cm-wide support were treated at 20 m/min under room temperature by a 6 KVA model solid-state corona processor made by Pillar Co. A treatment of $0.375 \text{ KV}\cdot\text{A}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ - was made for the support from reading values of current and

voltage at this time. The treatment frequency at this time was 9.6 kHz, and the gap clearance of an electrode and an dielectric roller was 1.6 mm.

(E-2) Glow discharge treatment

Four rod-like electrodes having cylindrical cross-section of 2 cm in diameter and 150 cm in length and a hollow part becoming a coolant passage were fixed at a spacing of 10 cm and in an insulative manner. These electrodes were fixed in a vacuum tank, a film was traveled 15 cm apart from these electrodes so as to rightly face to the electrode surface, and the carrying speed was controlled so as to make a surface treatment in 2 sec. A heating roller was so arranged that the film was in contact with 3/4 circumference of a 50 cm-diameter heating roller with a temperature controller before the film passed through the electrodes, the film temperature was made to 115°C and then it was subjected to a glow discharge treatment. The degree of vacuum in a tank was made to 0.1 Torr and the moisture of atmospheric gas was made to 75%, then the treatment was carried out at a discharge frequency of 27 kHz, an output of 2,500 W and a treating intensity of 0.5 KV·A·min/m². The film after the discharge treatment was brought into contact with a 30 cm-diameter heating roller with a temperature controller and then wound up

/9

after made to 25°C. Moreover, the support was carried at a tension of 5 kg/m from the heating roller to the cooling roller.

[0047] The coated product was dried at 80°C for 30 min, and a 100 nm-thick low-refractive index layer consisting of fluorine-containing fine particles was formed. Measurements of refractive index and the luminous reflection factor were made and a durability test of 60°C, 95% and 500 hr was carried out for the resultant films (X-1, X-2).

[0048] [Comparison Example 1] A fine particle mixed solution same as that used in Actual Example 1 was coated with a bar coater on a triacetyl cellulose (TAC) film not subjected to the surface treatments. It was dried at 80°C for 30 min to form a 100 nm-thick low-refractive index layer consisting of fluorine-containing fine particles. Same tests as Actual Example 1 were made for the resultant film (X-3). The results are shown in Table 2.

[0049] [Comparison Example 2]

In 12 months since a glow discharge treatment was applied to a triacetyl cellulose (TAC) film, a mixed aqueous solution of fine particles was coated with a bar coater. It was dried at 80°C for 30 min to form a 100 nm-thick low-refractive index layer consisting of fluorine-containing fine particles. Same tests as

Actual Example 1 were made for the resultant film (X-4). The results are shown in Table 2.

[0050]

[Table 2]

Table 2

Run No.	Refractive Index	Luminous Reflection Factor	Durability Test	Remark
X-1	1.29	0.6%	○	Act. Ex. 1
X-2	1.30	0.7%	○	Act. Ex. 1
X-3	1.29	0.7%	×	Comp. Ex. 1
X-4	1.29	0.7%	△	Comp. Ex. 2

[0051] As is evident from the table, it is known that the test durability is sharply improved without causing bubbles or peel-off in the durability tests of two samples of Actual Example 1 as compared Comparison Example 2. An improvement of durability was recognized in Comparison Example 2 as compared with Comparison Example 2, but it was known that the durability was insufficient.

[0052] [Actual Example 2]

A toluene solution containing 3 wt% of polystyrene (Toporex GPPS 525-51 made by Mitsui Toatsu Co.) was coated on a TAC film with a spin coater to form a high-refractive index layer of 1.585 in refractive index and 160 nm in film thickness. After 14 days since a glow discharge treatment same as Actual Example 1

was made, a fine particle dispersion same as Actual Example 1 was coated and dried, and same estimation as Actual Example 1 were carried out for the resultant film (X-5). The results are shown in Table 3.

[0053] [Comparison Example 3] (wrong number "2" in original specification, translator)

A fine particle dispersion same as Actual Example 1 was coated and dried without the surface treatment of TAC formed with a high-refractive index layer same as that used in Actual Example 2, and same estimation as Actual Example 1 were carried out for the resultant film (X-6). The results are shown in Table 3.

[0054]

[Table 3]

Table 3

Run No.	Refractive Index	Luminous Reflection Factor	Film Strength	Remark
X-5	1.29	0.2%	O	Act. Ex. 2
X-6	1.29	0.2%	X	Comp. Ex. 3

[0055] As is evident from the table, it is known that the anti-reflection film of this invention not only has properties

equal to the multilayer deposition-type anti-reflection film which has been used so far, but also has a sufficient durability.

[0056]

[Effects of the Invention] The surface treatments of this invention enables to improve the adhesion to fluorine-containing materials which commonly have low surface energy and insufficient adhesion to the multilayer and provide an anti-reflection film which do not crack or peel off in a durability test at a high humidity.

[Brief Description of the Drawings]

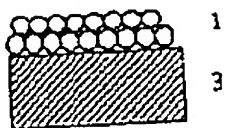
[Fig. 1] It shows sectional view of invented anti-reflection film with layer consisting of fluorine-containing polymer fine particles.

[Fig. 2] It shows sectional view of invented anti-reflection film with layer consisting of fluorine-containing polymer fine particles and layer having higher refractive index than substrate.

[Description of the Symbols]

- 1 : fluorine-containing polymer fine particles
- 2 : high-refractive index layer
- 3 : substrate

【図 1】



【図 2】

